

СИНТЕЗ ДИОПСИДА ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВОГО СЫРЬЯ

А.И. Сагун

Научный руководитель – профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – цепочечный силикат магния-кальция, широко распространенный в природе минерал пироксенового ряда. Диопсид обладает высокими электрофизическими свойствами, прочностными характеристиками и кислотостойкостью, что обуславливает его использование в качестве основной кристаллической фазы в составе различных видов керамики. В работах [2, 3] диопсид рассматривался в качестве перспективного материала для производства высокочастотной керамики, фарфора низкотемпературного обжига, тонкой и строительной керамики. Кристаллическая структура диопсида подобна структуре метасиликата магния, который является основной кристаллической фазой стеатитовой керамики, традиционно используемой для производства высокочастотных изоляторов. Однако вследствие ограниченности запасов высококачественного талька Онотского месторождения, в исследованиях [4, 5] рассматривалось применение диопсида в качестве основной кристаллической фазы для высокочастотной техники. По сравнению со стеатитовой керамикой диопсидовая керамика обладает более широким интервалом спекшегося состояния, меньшим ТКЛР и не имеет других полиморфных модификаций, что исключает старение керамики. Для изготовления керамики с высокими эксплуатационными свойствами предлагалось использование безжелезистых диопсидовых пород Слюдянского месторождения (Южное Прибайкалье). Железистые диопсидовые породы Качканарского (Средний Урал) и Алданского (Южная Якутия) месторождений можно использовать для производства тех видов керамики, для которых присутствие примесного оксида железа не критично влияет на эксплуатационные свойства, например, строительной и бытовой керамики, а также пропантов.

В связи с тем, что действующие месторождения диопсида распределены по территории России неравномерно, возрастает актуальность исследований по внедрению в производственный оборот местного сырья, которое может быть использовано для синтеза диопсидовой керамики. Использование серпентитового сырья для синтеза диопсида позволит повысить экономическую эффективность керамических производств. Поэтому проведение исследований, направленных на получение диопсидовой керамики из местного минерального сырья, является актуальным. Важнейшим технологическим этапом в технологии керамики является обжиг керамических материалов, как с целью спекания готовых изделий, так и с целью синтеза целевых фаз керамики. Исследование процессов фазообразования, протекающих в шихтах для синтеза диопсида из природных минералов, является актуальным.

Цель работы. Исследование процессов фазообразования при синтезе диопсида из природного серпентинитового сырья.

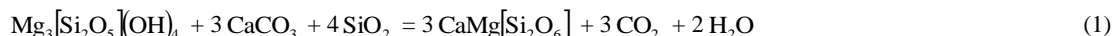
Методика проведения работы. В качестве сырьевых материалов для синтеза диопсида были использованы серпентинит Орско-Халиловского месторождения и песок Кумакского месторождения. Их химический и минералогический состав приведены в таблице 1. В качестве кальцийсодержащего сырья был использован мел технический МТД-2 по ТУ 5743-008-05120542-96.

Таблица 1

Химический и минералогический состав сырьевых материалов

Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$	Минералогический состав
Серпентинит орско-халиловский	40,65	0,03	0,65	7,24	0,16	35,06	0,04	16,17	Хризотил, магнезит
Серпентинит орско-халиловский (прокаленный)	48,49	0,04	0,78	8,64	0,19	41,82	0,04	-	Форстерит, клиноэнстатит
Песок кумакский	93,97	0,51	3,38	0,39	0,23	0,11	0,16	1,25	β – кварц

Материалы измельчались в шаровых мельницах корундовыми мелющими телами до полного прохождения без остатка через контрольное сито №0063. Поскольку химический состав серпентинита близок к химическому теоретическому составу чистого серпентина $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, то состав исследуемой шихты рассчитывался согласно стехиометрическим соотношениям по уравнению реакции 1:



Обжиг смесей проводился в лабораторной электропечи с карбидкремниевыми нагревателями в диапазоне температур от 900 до 1300 °С с шагом в 100 °С, с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 и 2 часов. Фазовый состав образцов был исследован на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение). Морфология зерен получившихся материалов была исследована на электронном микроскопе JEOL JSM 6000. Термический анализ исходных компонентов и шихты проводился на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Результаты. В системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ возможно протекание различных реакций силикатообразования. Оценка термодинамической возможности протекания наиболее вероятных реакций образования диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, мервинита $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, окерманита $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и монтчеллита $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ проводилась

путем расчета изобарно-изотермического потенциала согласно [1], результаты расчетов представлены в таблице 2. Полученные значения свидетельствуют о возможности протекания реакций образования диопсида в диапазоне исследуемых температур.

Таблица 2

Значение изобарно-изотермического потенциала реакций силикатообразования при различных температурах

№	T, К	1173	1273	1373	1473	1573	1673
1	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 3\text{CaCO}_3 = 3\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6] + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-749,21	-858,24	-970,09	-1084,77	-1202,23	-1322,49
2	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 9\text{CaCO}_3 = 3\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2 + 9\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-981,96	-1155,51	-1327,05	-1496,73	-1664,66	-1830,97
3	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 6\text{CaCO}_3 + 4\text{SiO}_2 = 3\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7] + 6\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	-797,98	-924,59	-1049,71	-1173,46	-1295,92	-1417,19
4	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaMg}[\text{SiO}_4] + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$						
	ΔG_T^0 , кДж/моль	154,00	120,59	85,03	47,30	7,37	-34,79

Фазовый состав полученных материалов представлен в таблице 3. Полученные результаты находятся в согласии с термодинамическими расчетами. Первичным продуктом реакции является наиболее термодинамически устойчивые мервинит. При увеличении температуры происходит образование окерманита и диопсида.

Таблица 3

Фазовый состав обожженных смесей

Температура обжига, °С	Выдержка при температуре обжига	
	1 час	2 часа
900	β – кварц, форстерит, мервинит	β – кварц, форстерит, мервинит
1000	β – кварц, форстерит, энстатит, мервинит	β – кварц, форстерит, энстатит, мервинит
1100	β – кварц, форстерит, энстатит, мервинит	β – кварц, форстерит, энстатит, мервинит
1200	β – кварц, монтчеллит, окерманит	β – кварц, диопсид, мервинит, окерманит
1300	Диопсид	Расплав

В процессе нагревания исследуемых смесей в низкотемпературной области сначала происходит ступенчатая дегидратация минерала хризотила и его диссоциация на рентгеноаморфные форстерит и энстатит согласно уравнению реакции 2:



При дальнейшем повышении температуры происходит декарбонизация кальцита с образованием СаО. Образование мервинита – ортосиликата магния-кальция – является предпочтительным, поскольку он обладает наиболее простой островной структурой. Параллельно с образованием мервинита происходит кристаллизация форстерита и энстатита, а также взаимодействие форстерита с избытком SiO_2 с образованием метасиликата магния по реакции 3:



Увеличение температуры сначала приводит к увеличению количества мервинита, а затем к уменьшению за счет образования новых кристаллических фаз. При нагревании шихты до температуры 1200 °С сначала наблюдается образование термодинамически неустойчивого монтчеллита, который способен выступать в качестве промежуточного продукта, участвующего в реакциях образования окерманита и диопсида. Также наблюдается образование небольшого количества диопсида. При температуре 1300 °С полный выход диопсида достигается за 1 час выдержки при данной температуре. Увеличение времени выдержки приводит к полному расплавлению системы за счет наличия примесных Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Литература

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Верещагин В.И., Абакумов А.Е. Диопсидовый фарфор низкотемпературного обжига // Стекло и керамика. – 1998. – №8. – С.27 – 29.
3. Верещагин В.И. и др. Диопсидовые породы – универсальное сырье для производства керамических и других силикатных материалов // Промышленность строительных материалов. Керамическая промышленность. – 1992. – Вып. 2. – 60 с.
4. Масленникова Г.Н. и др. Диопсид – сырье для высокочастотной керамики // Стекло и керамика. – 1987. – №11. – С. 21 – 22.
5. Усов П.Г., Коновалова З.С., Верещагин В.И. Новая керамика для высокочастотной техники // Известия Томского политехнического института. – Томск, 1975. – Т. 259. – С. 3 – 6.